

Министерство науки и высшего образования РФ
Правительство города Севастополя
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»
Всероссийское гидробиологическое общество при Российской академии наук
Русское географическое общество
Паразитологическое общество при Российской академии наук

Изучение водных и наземных экосистем: история и современность

Международная научная конференция, посвящённая 150-летию
Севастопольской биологической станции —
Института биологии южных морей имени А. О. Ковалевского
и 45-летию НИС «Профессор Водяницкий»

Тезисы докладов

13–18 сентября 2021 г.
Севастополь, Российская Федерация

Севастополь
ФИЦ ИНБЮМ
2021

Хлорорганические соединения в воде и гидробионтах в черноморских прибрежных районах Крыма

Малахова Л. В.

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», Севастополь, Россия

malakhovalv@ibss-ras.ru

Активное применение продуктов химической промышленности в различных сферах деятельности человека в XX в. привело к поступлению в морскую среду значительных количеств токсичных веществ, которых в природе не существовало. В первую очередь к таким веществам относятся хлорорганические соединения (далее — ХОС): хлорпестициды (ГХЦГ, ДДТ и др.) и полихлорбифенилы (далее — ПХБ). У истоков работ по исследованию ХОС во всех компонентах прибрежных экосистем Крыма стоял академик НАН Украины Г. Г. Поликарпов — организатор и руководитель отдела радиационной и химической биологии ИнБЮМ с момента его создания до 1991 г. В ОРХБ с начала 1970-х гг. по настоящее время хлорорганические ксенобиотики изучаются как в аспекте их биогеохимической миграции в водных экосистемах, так и в плане их действия на гидробионты. Несмотря на принятый международным сообществом запрет производства и использования ХОС, они до настоящего времени ещё поступают в Чёрное море из многих источников: с промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми стоками, с атмосферными осадками, со сбросом отходов в районах дампинга, с льяльными водами и др. По итогам многолетних исследований загрязнения прибрежных районов Крыма в группу приоритетных ХОС включены ДДТ и ПХБ. Данные по их пространственному распределению показали, что интенсивность гидрологических процессов в море не обеспечивала выравнивания градиентов в полях распределения ХОС по всей акватории моря и что в прибрежных черноморских районах Крыма сформировались так называемые критические зоны в отношении ХОС, где их концентрация в компонентах экосистем существенно превышает таковую в условно чистых (фоновых) районах [Егоров и др., 2013]. Целью данной работы был анализ сведений по содержанию ХОС в воде и гидробионтах Чёрного моря в прибрежных районах Крыма за последние 20 лет.

Определение ХОС проводили газохроматографическим методом: до 2017 г. — на хроматографе Varian 3800 с ЭЗД, в дальнейшем — на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» (Россия) с микроЭЗД в НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Результаты определения ХОС в воде прибрежных и открытых районов моря, полученные в исследованиях на малых судах и в 17 рейсах на НИС «Профессор Водяницкий» за период 1999–2020 гг., показали, что временной ход содержания ХОС в воде был неравномерным, сопровождался сезонными минимумами и максимумами. Содержание суммы шести индикаторных конгенов ПХБ (Σ ПХБ) в воде варьировало в широких пределах от $< 0,1$ до $110 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$ и в среднем превышало более чем в 8 раз концентрацию суммы п,п'-ДДТ и его метаболитов п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД (Σ ДДТ), изменявшаяся в этот же период от $< 0,1$ до $23 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$. Наибольшие значения как Σ ДДТ, так и Σ ПХБ были обнаружены в 1999 г. Исходный пестицид п,п'-ДДТ был зарегистрирован в 70 % проб воды. Доля его концентрации в воде от содержания Σ ДДТ изменялась в разные годы и сезоны от 4 до 78 % (при среднем за последние 10 лет значении 37 %). Среднегодовое отношение $(\text{ДДД} + \text{ДДЭ}) / \text{ДДТ}$ изменялось в диапазоне от 0,41 до 0,96 (при среднем 0,68), что свидетельствует о продолжающемся поступлении ДДТ в экосистему моря. С 2010 по 2020 г. средняя концентрация Σ ДДТ в воде имела статистически значимый тренд к снижению ($R^2 = 0,61$; $p < 0,05$), что связано как с уменьше-

нием новых поступлений соединений этой группы в акваторию Чёрного моря, так и с элиминацией ранее поступивших объёмов пестицидов из водных масс. Подобного тренда для концентрации ПХБ выявлено не было, при этом в паводковые весенние и летние периоды их содержание в воде повышалось.

Широкая распространённость ХОС в воде Чёрного моря, а также их липофильные свойства и высокая устойчивость к разложению в условиях окружающей среды определяли их накопление в гидробионтах во многих районах моря. Являясь активными фильтраторами, черноморские мидии *Mytilus galloprovincialis* как из естественных, так и из культивируемых популяций аккумулялировали ХОС даже при относительно низкой их концентрации в морской воде. В 2005 г. было определено пространственное распределение ХОС в мягких тканях мидий в районах от побережья Карадага до оз. Донузлав; показано, что минимальная концентрация ХОС обнаружена в восточном побережье Крыма (район Карадага), наибольшая — в бухтах г. Севастополя с ограниченным водообменом с открытым морем. На примере Севастопольского региона показано дифференциальное накопление ХОС в органах мидий. Диапазон концентраций Σ ПХБ изменялся от 8 в жабрах до $459 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы в гепатопанкреасе. В открытых районах, не подверженных антропогенному прессу, в органах мидий также подтверждено дифференцированное накопление ПХБ, при том что уровень концентрации был на порядок ниже, чем в загрязнённых районах.

Выявлено, что на содержание и распределение ХОС в органах рыб оказывали влияние несколько факторов — жирность тканей, пол особи и уровень загрязнённости среды обитания. Для придонных видов рыб (*Scophthalmus maxima maeutica*, *Scorpaena porcus* и *Raja clavata*) показано, что печень является критическим органом, в котором в наибольшей степени концентрируются ХОС. В 2008–2011 гг. в печени черноморской камбалы калкан концентрация Σ ДДТ достигала 224, Σ ПХБ — $139 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы. Концентрация ХОС у самцов была выше в среднем в два раза, чем у самок калкана [Malakhova et al., 2014]. В этот же период в печени морской лисицы *Raja clavata* содержание Σ ДДТ и Σ ПХБ составило 79 и $67 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы соответственно. Более низкие значения концентрации ХОС могут быть связаны с отличием метаболизма ХОС в таких хрящевых рыбах, как морская лисица, механизмы накопления для которых менее изучены по сравнению с костистыми видами рыб. Также это может быть обусловлено различием уровня загрязнённости районов вылова, как было показано для ерша *Scorpaena porcus*. В бухтах с затруднённым водообменом концентрация ХОС в печени ерша была многократно выше, чем в открытых морских районах г. Севастополя; она варьировала в диапазоне 44–328 и 94–2044 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы для Σ ДДТ и Σ ПХБ соответственно и положительно коррелировала с концентрацией ХОС в донных осадках ($R^2_{\Sigma\text{ДДТ}} = 0,69$ и $R^2_{\Sigma\text{ПХБ}} = 0,67$; $p < 0,05$) [Малахова и др., 2020].

Во многих работах сообщается, что в морских экосистемах происходит передача ХОС по пищевой цепи, а коэффициенты накопления и биомагнификации достигают $10^2 \dots 10^5$. Особое внимание было уделено исследованию иерархов пищевой цепи Чёрного моря — китообразных *Tursiops truncatus*, *Phocoena phocoena* и *Delphinus delphis*. В 2003 и 2005 гг. ХОС были определены в тканях мышц, лёгких, сердце, почках, печени, подкожном жировом слое дельфинов. Во всех изученных органах обнаружены остаточные количества изомеров гексахлорциклогексана, гексахлорбензола, ДДТ, его дериватов и ПХБ. Результаты показали, что максимальные концентрации ХОС обнаружены в органах с высоким показателем жирности — в подкожном жировом слое и печени. При нормализации на содержание липидов в органах наиболее высокими концентрации ХОС оказались в печени. В 2017 г. доминирующим загрязнителем в подкожном жире был метаболит ДДТ — п,п'-ДДЭ, доля которого составляла более 65 % от суммы ХОС, а концентрация достигала $147 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ липидов [Логоминова и др., 2018]. Неоднородность выборки не позволила получить статистически до-

стоверных трендов концентрации ХОС в дельфинах Чёрного моря, однако на фоне значительного снижения ДДТ в воде сохраняются их высокие концентрации в подкожном жире, печени и мышцах черноморских дельфинов, выбросившихся на берег Крыма в период с 2003 по 2020 г. В докладе обсуждаются возможные причины наблюдаемых тенденций.

Работа подготовлена по теме государственного задания ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8).